

16.4.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-123938
[ST. 10/C]: [JP2003-123938]

REC'D 10 JUN 2004

WIPO PCT

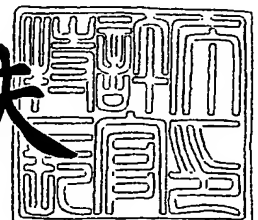
出 願 人
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P3409AP786

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 夏目 義丈

【特許出願人】

【識別番号】 397064944

【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059373

【弁理士】

【氏名又は名称】 生形 元重

【電話番号】 06-6201-3851

【代理人】

【識別番号】 100123467

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳館 隆彦

【電話番号】 06-6201-3851

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008590

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216662

【包括委任状番号】 0216663

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びその負極を用いたリチウム二次電池並びにその負極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】 前記珪素酸化物の薄膜の厚さが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】 前記真空蒸着はイオンプレーティング法である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】 前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】 前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$) である請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 の何れかに記載された負極を有するリチウム二次電池。

【請求項 7】 集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 8】 前記真空蒸着はイオンプレーティング法である請求項 7 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に使用される負極及びその負極を用いたリチウム二次電池並びにその負極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオンの吸蔵放出により充電・放電を行うリチウム二次電池は、高容量、高電圧、高エネルギー密度といった特徴を兼ね備えていることから、OA機

器、なかでも携帯電話、パソコン等の携帯情報機器の電源として非常に多く使用されている。このリチウム二次電池では、充電時に正極から負極へリチウムイオンが移行し、負極に吸蔵されたりリチウムイオンが放電時に正極へ移行する。

【0003】

リチウム二次電池の負極を構成する負極活物質としては、炭素粉末が多用されている。これは後で詳しく述べるが、炭素負極の容量、初期効率及びサイクル寿命といった各種特性の総合的な評価が高いためである。そして、この炭素粉末は、結着剤溶液と混合されてスラリー化され、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により負極シートとされる。ちなみに、正極を構成する正極活物質としては、リチウムを含有する遷移金属の酸化物、主に LiCoO_2 などが使用されている。

【0004】

現在多用されている炭素負極の問題点の一つは、他の負極に比べて理論容量が小さい点である。理論容量が小さいにもかかわらず、炭素負極が多用されているのは、初期効率、サイクル寿命といった容量以外の特性が高く、諸特性のバランスが良いためである。

【0005】

携帯情報機器用電源として多用されるリチウム二次電池に関しては、更なる容量増大が求められており、この観点から炭素粉末より容量が大きい負極活物質の開発が進められている。そのような負極活物質の一つが SiO であり、 SiO の理論容量は炭素の数倍に達する。それにもかかわらず SiO 負極は実用化されていない。その最大の理由は SiO 負極の初期効率が極端に低いからである。

【0006】

初期効率とは、初期充電容量に対する初期放電容量の比率であり、重要な電池設計因子の一つである。これが低いということは、初期充電で負極に注入されたりリチウムイオンが初期放電時に十分に放出されないということであり、この初期効率が低いと如何に理論容量が大きくとも実用化は困難である。このため、 SiO 負極の初期効率を高める工夫が様々に高じられており、その一つが特許文献1に記載された、予めリチウムを SiO へ含有させる方法である。

【0007】

【特許文献1】

特許第2997741号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

SiO負極は、炭素負極と同様、SiOの微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により作製される。予めリチウムをSiOへ含有させた負極の場合も、同様の粉末混練塗布乾燥法を用いて集電板の表面に粉末を積層することにより作製される。

【0009】

このようにして作製されるリチウム含有のSiO負極は、リチウム二次電池の初期効率を高めるのに有効である。しかし、SiOへ予めリチウムを含有させる方法は、その含有によって初期充電容量を低下させることになり、SiOの優れた特性である理論容量の高さを実質的に阻害することになる。このようなことから、SiO負極の初期充電容量を低減させずに初期効率を高める対策が待たれている。

【0010】

これに加えて、リチウム二次電池は更なる小型化が要求されているが、粉末混練塗布乾燥法によって作製されるSiO負極では、SiO層が低密度の多孔質体となるため、リチウムの有無に関係なく小型化が難しいという問題もある。

【0011】

本発明の目的は、SiOを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善すること、及びその負極の小型化を図ることにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者はこれまでとは発想を変えて、集電体の表面に真空蒸着によりSiOの緻密層を形成することを企画した。その結果、粉

末混練塗布乾燥法で形成された従来の SiO 層と比べて単位体積当たりの容量が増加するだけでなく、その SiO 層で問題になっていた初期効率の低さが、初期充電容量の低下を伴うことなく飛躍的に改善されることが判明した。また、真空蒸着のなかではイオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能であること、及びスパッタリング膜でも真空蒸着膜に類似した効果が得られることが判明した。

【0013】

SiO の粉末混練塗布乾燥層で初期充電容量が低下し、真空蒸着層及びスパッタリング層でこれが低下しない理由は次のように考えられる。

【0014】

一般に SiO 粉末は次のようにして製造される。まず Si 粉末と SiO₂ 粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiO ガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させて SiO 成形体を得る。この製法で得られる SiO 成形体の Si に対する O のモル比はほぼ 1 となる。この SiO 成形体を粉砕して SiO 粉末を得るのであるが、粉末にすると表面積が増大するために、粉砕時及び粉末の使用時などに大気中の酸素により酸化され、SiO 成形体の Si に対する O のモル比は 1 を超えてしまう。加えて、SiO 粉末を粉末混練塗布乾燥法で積層する際にも SiO 粉末の表面積の大きさ故に酸化が進んでしまう。こうして SiO の粉末混練塗布乾燥層では Si に対する O のモル比が高くなる。そして、粉末混練塗布乾燥層の SiO 粉末の Si に対する O のモル比が高いと、初期充電時に吸蔵されたりリチウムイオンが放電時に放出されにくくなり、初期効率が低下することになる。

【0015】

これに対して、真空蒸着法やスパッタリング法では、SiO 成形体を粉末化することがなく、成膜も真空中で行うために酸素モル比の増加が抑制され、結果、初期効率の低下が抑えられる。加えて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成される薄膜は緻密である。一方、粉末混練塗布乾燥層は粉末が押し固められただけの粉末集合体に過ぎず、SiO の充填率が低い。初期充電容量は負極活物質層の単位体積あたりの充電量であるため、緻密な薄膜の方が初期充電容量が高くなり

、2 サイクル目以降も充電容量が高くなる。

【0016】

また、イオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能になる理由については、Si に対する O のモル比が 1 : 1 の SiO を使用する場合でも、その SiO 中の酸素が低下する傾向が見られることが影響していると考えられる。即ち、SiO 中の酸素はリチウムイオンとの結合性が強いために出来るだけ少ない方が望ましいところ、イオンプレーティング法を用いことにより、SiO 膜の Si に対する O のモル比が最大で 0.5 程度まで低下するのである。ちなみにイオンプレーティング法で酸素モル比が低下する理由は現状では不明である。

【0017】

また逆に、真空蒸着又はスパッタリングでの雰囲気中の酸素量を増やすことにより、SiO 中の酸素モル比を高くすることも可能である。

【0018】

本発明はかかる知見に基づいて開発されたものであり、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極、及びその負極を用いるリチウム二次電池、並びに集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法を要旨とする。

【0019】

珪素酸化物の薄膜の厚さは 0.1 ~ 10 μm が好ましい。0.1 μm 未満の場合は、単位体積当たりの容量は増加するものの、単位面積当たりの容量が低くなる。一方、この薄膜は絶縁膜であるため、10 μm を超えるような場合は、薄膜から集電体への集電効率の低下が問題になる場合がある。

【0020】

真空蒸着のなかではイオンプレーティング法が好ましい。その理由は前述したとおりである。

【0021】

珪素酸化物における Si に対する O のモル比は 0.5 ~ 1.2 が好ましく、0.5 以上 1 未満が特に好ましい。即ち、本発明では、珪素酸化物における Si に

対する O のモル比を、粉末混練塗布乾燥層の場合よりも下げることができる。具体的には 1 未満に下げることができるし、これを意図的に上げることもできる。このモル比は、粉末混練塗布乾燥層より十分に低い 0.5 ~ 1.2 が好ましく、0.5 以上 1 未満が特に好ましい。換言すれば、珪素酸化物としては SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) が好ましく、 SiO_x ($0.5 \leq x < 1$) が特に好ましい。即ち、負極でリチウムイオンが酸素と結合する現象を抑制する観点から、このモル比は 1.2 以下が好ましく、1 未満が特に好ましい。一方、これが 0.5 未満の場合はリチウムイオン吸蔵時の体積膨脹が顕著になり、負極活物質層が破壊するおそれがある。

【0022】

集電体としては金属薄板が好適である。その金属としては Cu、Al などを用いることができる。板厚は 1 ~ 50 μm が好ましい。これが薄すぎると製造が難しくなり、機械的強度の低下も問題になる。一方、厚すぎる場合は負極の小型化が阻害される。

【0023】

正極は、集電体の表面に正極活物質層を形成した構造である。正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物が主に使用される。正極の作製法としては、酸化物の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法が一般的である。

【0024】

電解液としては、例えばエチレンカーボネートを含有する非水電解質などを使用することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図 1 は本発明の一実施形態を示すリチウム二次電池の縦断面図である。

【0026】

本実施形態のリチウム二次電池はいわゆるボタン電池であり、正極面を形成す

る円形の偏平なケース 10 を備えている。ケース 10 は金属からなり、その内部には、円盤状の正極 20 及び負極 30 が下から順に重ねられて収容されている。正極 20 は、円形の金属薄板からなる集電体 21 と、その表面に形成された正極活物質層 22 とからなる。同様に、負極 30 は円形の金属薄板からなる集電体 31 と、その表面に形成された負極活物質層 32 とからなる。そして両極は、それぞれの活物質層を対向させ、対向面間にセパレータ 40 を挟んだ状態で積層されて、ケース 10 内に収容されている。

【0027】

ケース 10 内には又、正極 20 及び負極 30 と共に電解液が収容されている。そして、シール部材 50 を介してケース 10 の開口部をカバー 60 で密閉することにより、収容物がケース 10 内に封入されている。カバー 60 は負極面を形成する部材を兼ねており、負極 30 の集電体 31 に接触している。正極面を形成する部材を兼ねるケース 10 は、正極 20 の集電体 21 と接触している。

【0028】

本実施形態のリチウム二次電池において注目すべき点は、負極 30 における負極活物質層 32 が、集電体 31 上に SiO を原材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより形成した珪素酸化物の緻密な薄膜からなる点である。その珪素酸化物は、出発材を SiO としているにもかかわらず、雰囲気中の酸素濃度のコントロールにより SiO_n ($0.5 \leq n < 1.2$) とすることが可能である。また薄膜の厚みは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。

【0029】

一方、正極 20 における正極活物質層 22 は、従来どおり、 LiCoO_2 などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板 21 の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。

【0030】

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は以下のとおりである。

【0031】

第1に、負極活物質層32が珪素酸化物からなるため、炭素粉末層と比べて理論容量が格段に大きい。第2に、その珪素酸化物が真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であり、Siに対するOのモル比が低い上に緻密であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きいため、小型化が容易となる。

【0032】

次に、本発明の実施例を示し、従来例と比較することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0033】

図1に示すリチウム二次電池（サイズ直径15mm、厚さ3mm）を作製する際に、負極の構成を下記のとおり様々に変更した。

【0034】

実施例として、厚みが10 μ mの銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法により珪素酸化物の薄膜を形成した。イオンプレーティング法では、SiO₂タブレットを原材料（蒸発源）とし、EBガンを加熱源として所定の真空雰囲気中〔10⁻³Pa（10⁻⁵torr）〕で珪素酸化物の薄膜を形成した。

【0035】

薄膜の厚みは0.05 μ m（実施例1）、0.1 μ m（実施例2）、1 μ m（実施例3）、10 μ m（実施例4）、50 μ m（実施例5）の5種類とした。いずれの薄膜においても珪素酸化物中のSiに対するOのモル比は0.5になった。

【0036】

別の実施例（実施例6）として、薄膜が1 μ mの場合に雰囲気中に酸素を添加して珪素酸化物中のSiに対するOのモル比を意図的に増大させた。

【0037】

更に別の実施例（実施例7及び実施例8）として、前記集電体の表面に、通常の真空蒸着及びスパッタリングにより、SiO₂を原材料として、珪素酸化物からなる厚みが1 μ mの薄膜を形成した。真空蒸着では、SiO₂粒を原料として電子

ビームにより加熱して成膜した。スパッタリングでは、SiOターゲットを用いた。

【0038】

従来例1として、SiOの微粉末を粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に積層して、厚みが $200\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。従来例2として、予めリチウムをSiOへ含有させた厚み $200\mu\text{m}$ の負極活物質層を、粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に形成した。

【0039】

作製された各種の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池を完成させた。完成した各種電池の初期充電容量、初期放電容量及び初期効率を測定した。なお、正極には LiCoO_2 の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含有する非水電解質を用いた。

【0040】

初期充電容量、並びに初期充電容量と初期放電容量とから算出した初期効率を表1に示す。初期充電容量は単位体積当たりの電流量で評価し、実施例3におけるデータを100としたときの比率で表している。

【0041】

【表 1】

	負極形成法	負極材厚さ (μm)	負極の Si に対する O のモル比	初期効率 (%)	初期充電容量 (%)
実施例 1	イオンプレーティング	0.05	0.5	84	100
実施例 2	〃	0.1	0.5	85	100
実施例 3	〃	1	0.5	85	100
実施例 4	〃	10	0.5	83	100
実施例 5	〃	50	0.5	73	80
実施例 6	〃 (*1)	1	0.99	81	100
実施例 7	真空蒸着	1	1.2	75	100
実施例 8	スパッタリング	1	1.05	80	100
従来例 1	粉末混練塗布乾燥	200	1.4	46	60
従来例 2	〃 (*2)	200	1.4	84	46

*1: 雰囲気中に酸素を添加して薄膜の酸素量を増加させる。

*2: SiO₂多孔質層に予めリチウムを含有させる方法。

【0042】

負極活物質として SiO₂を用い、粉末混練塗布乾燥法により層形成した場合は、層中の Si に対する O のモル比は 1.4 に増加している。初期充電容量に対して初期放電容量が小さいために、初期効率は 46% と低い（従来例 1）。予めリチウムを SiO₂へ含有させることにより、初期効率は 84% と上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、SiO₂の優れた理論容量が阻害される結果になった（従来例 2）。

【0043】

粉末混練塗布乾燥法に代えて、負極活物質である SiO₂をイオンプレーティング法で成膜した。薄膜中の Si に対する O のモル比は 0.5 に低下した。初期充電容量が大きいまま、初期効率が改善された（実施例 1～5）。ただし、膜厚が厚い実施例 5 では、初期充電容量及び初期効率が若干低下した。

【0044】

薄膜中のSiに対するOのモル比が0.99に増大した実施例6では、初期効率は多少低下するものの、依然高いレベルであり、初期充電容量も大きい。

【0045】

通常の真空蒸着及びスパッタリングで薄膜を形成した実施例7及び8では、薄膜中のSiに対するOのモル比は1を超える。イオンプレーティングに比べると初期効率は若干低下するものの依然高いレベルであり、初期充電容量も高レベルである。

【0046】

なお、電池形式は上記実施形態ではボタン電池を挙げたが、本発明では負極が薄くなるため積層により容易に容量増大が可能になる。このため、本発明は積層型電池に特に好適であり、積層型電池への適用により小型で大容量のものを安価に提供できる特徴がある。

【0047】

【発明の効果】

以上に説明したとおり、本発明のリチウム二次電池用負極は、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有する構成により、SiOを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、リチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

【0048】

また、本発明のリチウム二次電池は、その負極の使用により、SiOを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

【0049】

また、本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成することにより、SiOを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善できる優れた特性の負極

を提供でき、これによりリチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態を示すリチウム二次電池の縦断面図である。

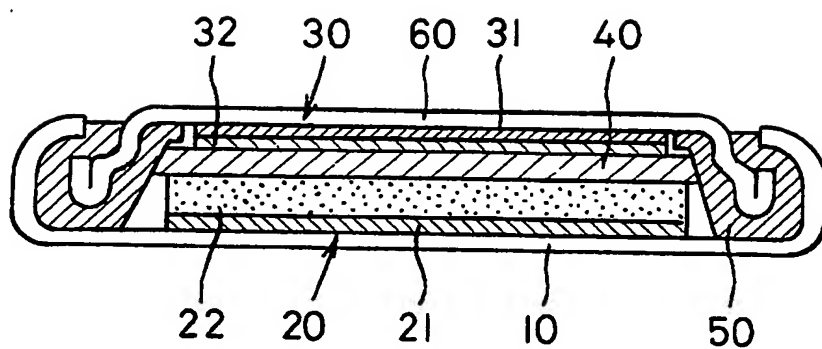
【符号の説明】

- 1 0 ケース
- 2 0 正極
- 2 1 集電体
- 2 2 正極活物質層
- 3 0 負極
- 3 1 集電体
- 3 2 負極活物質層
- 4 0 セパレータ
- 5 0 シール部材
- 6 0 カバー

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 SiO を負極に用いたりリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善する。

【解決手段】 負極活物質層として、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に形成する。好ましくはイオンプレーティング法により薄膜を形成する。珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$)であり、膜厚は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-123938
受付番号	50300714307
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 5月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	397064944
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市東浜町1番地
【氏名又は名称】	住友チタニウム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100059373
--------	-----------

【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所
----------	--------------------------------------

【氏名又は名称】	生形 元重
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100123467
--------	-----------

【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区瓦町4丁目6番15号 (瓦町浪速ビル) 大生特許事務所
----------	--------------------------------------

【氏名又は名称】	柳館 隆彦
----------	-------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 3 9 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社